

Amidoxime에 의한 금속 추출 평형 및 추출 속도

신정호·민성기*·정갑섭**·김주석

부산대학교 공과대학 화학공학과

*부산공업대학교 고분자공학과

**동명전문대학 공업화학과

(1993년 9월 2일 접수, 1993년 10월 11일 채택)

Equilibrium and Kinetics of Metal Extraction by Amidoxime

Jeong-Ho Shin, Seong-Kee Min*, Kap-Seop Jeong**, and Joo-Seok Kim

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Poly. Sci. and Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech., Pusan 608-739, Korea

**Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College, Pusan 608-080, Korea

(Received September 2, 1993, Accepted October 11, 1993)

요약: 금속의 용매 추출에 amidoxime의 추출제로서의 특성을 검토하기 위하여 benzamidoxime 및 phenylacetamidoxime에 의한 금속 추출평형 및 추출속도에 관한 실험 및 이론적 고찰을 하였다. Cu, Pb, Zn 및 Cd 등 단독 금속계와 혼합 금속계에 대한 amidoxime-클로로포름에 의한 추출에서 추출비와 수소이온 농도 및 추출제 농도간의 상관관계로부터 추출기구와 추출성을 검토하고, 수상층 경막 내 확산 방정식으로부터 도출된 이론적 속도식과 실험적 속도식을 비교함으로써 초기 추출 속도식은 $R_0 = k\overline{C}_{HRO}(C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2}$ 로 표시할 수 있었으며, 추출과정의 율속 단계를 고찰하였다. amidoxime에 의한 Cu의 추출 화학종은 CuR_2 의 형이었다.

Abstract: The kinetics and equilibrium of metal extraction by benzamidoxime and phenylacetamidoxime-chloroform were investigated to apply amidoxime to metal extraction as chelating agent. The overall extraction constant, extraction mechanism and selective extraction of copper were examined from the relation among extraction ratio, hydrogen ion concentration and extractant concentration. The experimental rate equation of copper extraction coincided with the theoretical rate equation and was expressed as $R_0 = k\overline{C}_{HRO}(C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2}$. The chemical species extracted was found to the type of CuR_2 .

1. 서론

수용액으로부터 금속의 용매 추출에 사용되는 oxime을 포함한 킬레이트형 추출제로는 hydroxyoxime계와 dioxime계가 있다. hydroxyoxime은 효과적인 추출제로서 연구개발되어 이를 추출제로 사용

한 연구로는 Cu 추출속도의 촉진현상에 대한 α -hydroxyoxime의 상간 이동 촉매론적 해석[1], 금속 추출에 대한 속도 결정단계와 추출 기구 구명[2], o -hydroxyoxime의 합성과 단일 액적법에 의한 Cu 추출속도 고찰[3] 등 여러 연구[4, 5]가 보고되어 있다. 화학 구조상 킬레이트형 추출제로 기대되는 ami-

doxime에 대해서는 amidoxime을 포함하는 amidoxime수지에 의한 uranium 등 각종 금속의 흡착 분리에 관한 여러 연구[6-8]가 있어, amidoxime은 흡착제로 연구, 응용되고 있다. 본 연구에서는 amidoxime의 금속 추출제로서의 응용성을 검토하고자 benzamidoxime과 phenylacetamidoxime을 합성하여, 이들 amidoxime에 의한 금속 추출에서 추출비와 수소이온 농도 및 추출제 농도간의 상관관계로부터 추출 기구와 추출 화학종을 구명하며, 수상측 경막내의 확산 방정식으로 얻어지는 추출 속도와 실험적 추출 속도간의 비교로부터 추출 속도식을 구하고 추출 과정의 율속 단계 등 추출 특성을 고찰하였다.

2. 이 론

2.1. 추출 평형

킬레이트형 추출제에 의한 2가 금속의 추출 과정은 Fig. 1과 같이 표시할 수 있다[3, 9].

수용액 중의 금속이 추출제와 반응함에 따라 수용액상에는 M^{2+} , MR^+ 및 MR_2 형으로 존재하고 유기상에는 $\overline{MR_2}$ 형으로만 존재한다면 금속(M으로 표시)의 분배비 D는 다음으로 표시된다.

$$D = \frac{[MR_2]}{[M^{2+}] + [MR^+] + [MR_2]} \quad (1)$$

Fig. 1의 평형 정수들을 식(1)에 대입하면 분배비 D는 다음과 같이 된다.

$$D = \frac{K_1 K_2 K_m (K_d K_p)^2 ([HR]/[H^+])^2}{1 + K_1 K_2 K_d [HR]/[H^+] + K_1 K_2 K_m (K_d K_p)^2 ([HR]/[H^+])^2} \quad (2)$$

식(2)에서 $[HR]/[H^+]$ 가 낮은 영역에서는 다음과 같이 된다.

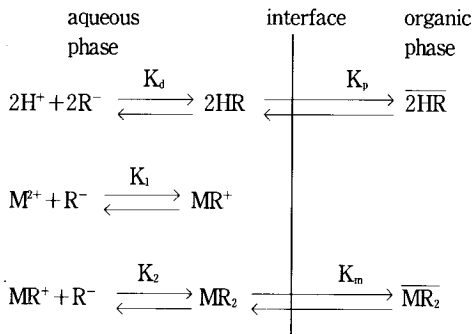


Fig. 1. Reaction scheme between metal and extractant.

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log ([HR]/[H^+]) \quad (3)$$

여기서 K_{ex} 는 $K_1 K_2 K_m K_p^2 K_d^2$ 이며 다음 총괄 추출반응의 평형정수이다.

$$M^{2+} + 2\overline{HR} \rightleftharpoons \overline{MR_2} + 2H^+ \quad K_{ex} = \frac{[\overline{MR_2}][H^+]^2}{[M^{2+}][\overline{HR}]^2} \quad (4)$$

$[HR]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 식 (2)는 다음과 같이 M의 분배비·D는 킬레이트의 분배 계수와 같아진다.

$$D = K_m \quad (5)$$

2.2. 추출 속도

추출제의 유기상과 수상간의 분배계수가 작으므로 유기상 내의 추출제 농도는 일정하다고 생각할 수 있어 유기상에서의 추출제의 확산은 무시할 수 있다. 반응 영역이 수상측 경막 내에 존재하며, 속도 결정 단계는 1차 킬레이트 생성반응이라 가정한다. 추출제의 반응 소실 속도를 R로 표시하면 추출제의 확산 방정식은 다음과 같다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} = R \quad (6)$$

1차 킬레이트 생성 속도 r는 정반응 속도상수를 k_1 , 역반응 속도상수를 k_{-1} 로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$r = k_1 C_M C_R - k_{-1} C_{MR} = \frac{k_1 K_d}{C_H} (C_{HR} C_M - \frac{C_H^2 C_{MR2}}{K_{ex} C_{HR}}) \quad (7)$$

$R=2r$ 이므로 식(6)은 다음과 같이 된다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} - \frac{2k_1 K_d}{C_H} (C_{HR} C_M - \frac{C_H^2 C_{MR2}}{K_{ex} C_{HR}}) = 0 \quad (8)$$

총괄 추출 반응식을 고려하면 각 성분의 flux는 다음과 같이 된다.

$$D_H \frac{dC_H}{dx} + 2D_M \frac{dC_M}{dx} = 0 \quad (9)$$

$$D_{HR} \frac{dC_{HR}}{dx} + 2D_{MR2} \frac{dC_{MR2}}{dx} = 0 \quad (10)$$

$$D_{HR} \frac{dC_{HR}}{dx} - 2D_M \frac{dC_M}{dx} = -J_{HRi} \quad (11)$$

경계 조건은 다음과 같다.

$$x = 0 \text{ 일 때 } \begin{aligned} C_{HR} &= C_{HRi} \\ \frac{dC_M}{dx} &= 0 \\ C_{MR2} &= C_{MR2i} \end{aligned} \quad (12)$$

$$X = \delta \text{일 때 } \frac{dC_{HR}}{dx} = 0$$

$$C_M = C_{M0} \quad (13)$$

$$C_H = C_{H0}$$

물질전달만에 의한 추출제의 전달속도에 대한 반응을 동반한 추출제의 전달속도의 비를 반응인자로 정의하면 반응 초기의 반응인자는 다음과 같이 된다.

$$\phi \equiv \frac{\text{반응이 동반된 전달속도}}{\text{물질전달에만 의한 전달속도}} = \frac{R_0}{k_L C_{HRi}}$$

$$= \frac{J_{HRi}}{k_L C_{HRi}} = \frac{-D_{HR} \frac{dC_{HR}}{dx} \Big|_{x=0}}{k_L C_{HRi}} \quad (14)$$

여기서 k_L 은 수상에서 추출제의 물질전달계수이다. 확산 방정식의 해를 구하기 위하여 다음과 같은 무차원 변수를 정의한다.

$$\alpha_M \equiv \frac{D_M C_{M0}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (15)$$

$$\alpha_R \equiv \frac{D_{MR2} C_{MR2i}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (16)$$

$$\alpha_H \equiv \frac{D_H C_{H0}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (17)$$

$$\xi \equiv \frac{k_d k_1 D_{HR} C_{M0}}{k_L^2 C_{H0}} \quad (18)$$

$$\eta \equiv \frac{K_{ex} C_{HRi}^2 C_{M0}}{C_{H0}^2 C_{MR2i}} \quad (19)$$

식(10)을 적분하고 경계 조건 (12)와 킬레이트 안정도 상수 K_1 , K_2 , 킬레이트 분배계수 K_m 등을 대입하여 얻어지는 2차 방정식의 근에서 각 농도들을 수상 본체의 농도로 표시하고 무차원 변수를 도입하면 계면과 수상 본체간의 추출제의 농도비 ϵ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon = \frac{C_{HRO}}{C_{HRi}} = \frac{1}{4\alpha_R \eta} + \left[\left(\frac{1}{4\alpha_R \eta} \right)^2 + \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{1}{2\alpha_R} \right) \right]^{1/2} \quad (20)$$

동일한 방법으로 경계 조건을 이용하여 식(9) 및 (11)을 적분하고 반응인자 ϕ 와 무차원 변수를 도입하면 다음 식들이 얻어진다.

$$\gamma_H = \frac{C_{Hi}}{C_{H0}} = 1 + (\phi - 1 + \epsilon) / \alpha_H \quad (21)$$

$$\gamma_M = \frac{C_{Mi}}{C_{M0}} = 1 - (\phi - 1 + \epsilon) / 2\alpha_M \quad (22)$$

추출제의 분배계수가 매우 작아서 추출초기에는 $C_M = C_{M0}$, $C_H = C_{H0}$ 가 되므로 1차 킬레이트 생성 반응은 가역 유사 1차 반응으로 되어 확산 방정식(8)은 다

음과 같이 된다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} = \frac{2k_1 K_d}{C_{Hi}} [C_{HR} C_{M0} - \frac{C_{Hi}^2 C_{MR2}}{K_{ex} C_{HR}}] \quad (23)$$

식(10)을 적분하고 경계조건을 대입하여 얻어지는 2차 킬레이트 농도를 식(23)에 대입하면 다음과 같은 추출제에 대한 확산 방정식이 얻어진다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} = a C_{HR} - \frac{b}{C_{HR}} + c \quad (24)$$

여기서 a, b 및 c는 다음과 같다.

$$a = \frac{2k_1 K_d C_{M0}}{C_{Hi}} \quad (25)$$

$$b = \frac{k K_d C_{Hi} (D_{HR} C_{HRi} + 2D_{MR2} C_{MR2i})}{D_{MR2} K_{ex}} \quad (25)$$

$$c = \frac{k_1 K_d C_{Hi} D_{HR}}{K_{ex} D_{MR2}}$$

식(23)을 적분하여 추출제 농도를 수상에서의 농도로 나타내고 반응인자와 무차원 변수를 도입하면 다음 식이 얻어진다.

$$\phi = [\xi \{ \frac{\gamma_M}{\gamma_H} (1 - \epsilon^2) - \frac{2\gamma_H \epsilon}{\eta} \}]^{1/2} \quad (26)$$

여기서 ϵ 는 다음과 같다.

$$\epsilon = \left(2 + \frac{1}{\alpha_R} \right) \ln \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\alpha_R} (1 - \epsilon) \quad (27)$$

추출 초기에는 $C_{M0} \approx 0$ 이므로 식(19)에서 $\eta \rightarrow \infty$ 되고 식 (20)에서 $\epsilon \rightarrow 0$ 로 된다. 추출제의 분배계수가 작으므로 $C_{M0} \gg C_{HRi}$, $C_{H0} \gg C_{HRi}$ 로 생각할 수 있어 $\alpha_M \rightarrow \infty$, $\alpha_H \rightarrow \infty$ 로 되어, 식(21)과 (22)에서 $\gamma_H \rightarrow 1$, $\gamma_M \rightarrow 1$ 로 된다. 따라서 추출 초기에는 식(26)은 $\phi = \epsilon^{1/2}$ 로 되어 식(14)와 (18)을 대입하면 다음과 같은 초기 추출 속도식이 얻어진다.

$$R_0 = C_{HRi} [k_1 K_d D_{HR} C_{M0} / C_{H0}]^{1/2} \quad (28)$$

3. 실험

3.1. 농도 측정

실험에 사용된 추출제와 금속의 농도는 UV분광광도계(CESIL594)와 원자 흡수 분광광도계(Spectr AA-30, Varian)를 사용하여 흡광도와 농도간의 직선관계를 나타내는 검량선을 작성하여 검량선과 시료의 흡광도로부터 구하였다.

amidoxime에 의한 금속추출에서 Cl이온의 영향을 검토하기 위하여 Cl이온의 농도는 이온 크로마토그래피(Water510, Waters)로 측정하였다.

uranium의 분석은 다음과 같이 하였다. uranium 수용액에 0.1% HCl 1ml와 0.05Wt% Arsenazo III 용액 1ml를 가하여 총용적이 50ml가 되게 하고, 1시간 교반한 후 $\lambda=650\text{nm}$ 에서 흡광도를 측정하여 검량선을 작성하였다. 시료분석은 검량선 내의 uranium농도 범위가 되도록 희석한 다음 Arsenazo III 용액으로 똑같은 방법으로 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 농도를 구하였다[11].

3.2. Benzamidoxime 합성

금속 추출에 있어서 추출제로서 amidoxime의 응용성을 검토하기 위하여 다음과 같이 benzamidoxime과 phenylacetamidoxime을 합성[10]하고, 두 amidoxime의 금속 추출 특성을 고찰하였다.

1ℓ 삼구 플라스크에 온도계, 환류 냉각기와 분액 여두를 설치한 다음 증류수 120ml에 hydroxylamine 염산염(Aldrich) 0.6mole을 용해하고 교반하면서 상온에서 NaHCO_3 0.6mole을 소량씩 첨가하여 중화하였다. benzonitrile 또는 benzylicyanide(Aldrich) 0.3mole을 에칠 알코올 240ml에 녹인 용액을 분액 여두를 통하여 소량씩 가한 다음 일정 온도에서 6시간 가열하였다. 반응 생성물을 회전 진공 증발기(30mmHg)에서 1/3 정도로 농축하고 분리한 유기상에 무수 Na_2SO_4 를 가하여 건조하고 클로로포름에 용해시킨 다음 불용 부분을 제거하고 장시간 감압 증발시켜 백색의 결정을 얻었다.

몇 가지 온도에서 합성한 생성물을 유기 원소 분석기(Carlo Erba)로 분석한 결과 60°C 때의 생성물의 조성이 계산치와 잘 일치하였으며, 분석 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Elemental Analysis of Amidoximes

| substance element | benzamidoxime wt. % | phenylacetamidoxime wt. % |
|-------------------|---------------------|---------------------------|
| C | 61.5(61.7) | 64.7(64.0) |
| H | 5.7(5.9) | 6.7(6.7) |
| N | 20.9(20.6) | 18.3(18.7) |
| O | 11.9(11.8) | 10.3(10.6) |
| total | 100 | 100 |

(): theoretical values

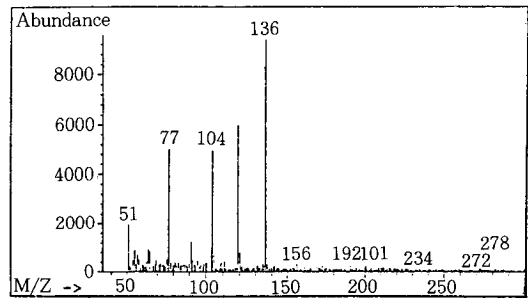


Fig. 2. Mass spectra of benzamidoxime.

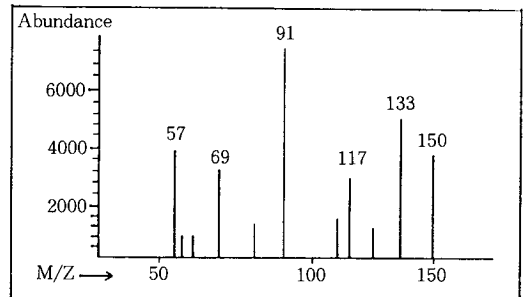


Fig. 3. Mass spectra of phenylacetamidoxime.

합성한 amidoxime의 화학구조를 확인하기 위하여 질량분광분석(GC/Mass Spectrometer, Hewlett Packerd)한 결과는 Fig. 2 및 3과 같으며 benzamidoxime의 경우 136의 선은 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}_2=\text{NOH}$ (화학식량 136), 119의 선은 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}_2=\text{N}$ (화학식량 119), 104의 선은 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}$ - 및 77의 선은 C_6H_5 -를 표시하므로 benzamidoxime으로 추정할 수 있으며, phenylacetamidoxime(Fig. 3)의 경우도 유사하게 추정할 수 있다.

3.3. 추출평형실험

합성한 amidoxime의 금속 추출제로서의 응용가능성을 검토하기 위하여 다음과 같이 추출평형실험을 행하였다.

추출 평형에 도달하는 시간을 검토하기 위하여 amidoxime $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 의 클로로포름 용액 100ml와 $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 의 Cu 수용액 100ml를 pH 6에서 자석 교반기로 맹렬 교반 추출한 결과 추출 시간 30분에서 거의 평형에 도달함을 알 수 있었다.

따라서 평형추출실험에서는 충분하도록 2시간 교반하였다. 각종 농도의 amidoxime의 클로로포름 용

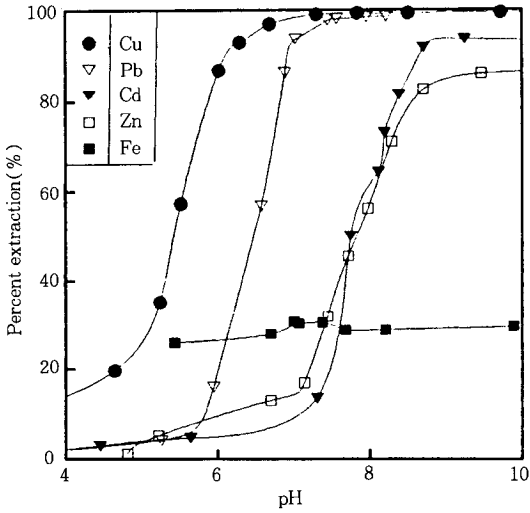


Fig. 4. Extraction of single system by benzamidoxime-chloroform ($[M] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{HR}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$).

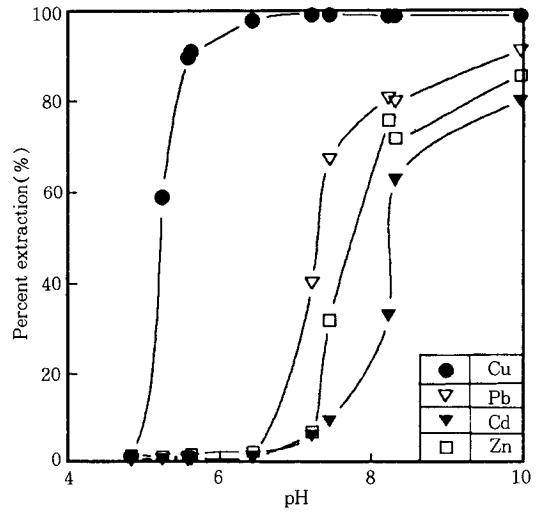


Fig. 5. Extraction of Cu-Pb-Cd-Zn mixed system by benzamidoxime-chloroform ($[M] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{HR}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$).

액 100ml와 각종 pH의 금속 수용액 100ml를 25°C에서 2시간 교반 추출한 다음 원심분리기로 두 상을 분리하여 수용액상과 유기상의 금속농도를 측정하였다. 유기상의 금속 분석은 1N-HCl 수용액으로 1시간 역추출한 다음 수상을 분리하여 금속농도를 측정하였다.

실험 농도의 범위는 amidoxime농도 $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 금속농도 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 범위에서 실험하였으며, Cu, Zn, Cd, Pb 및 Fe 단계의 대표적인 실험 결과를 Fig. 4에 표시하였다. amidoxime의 선택적 추출분리성을 검토하기 위하여 Cu-Zn-Cd-Pb 혼합 금속계의 평형추출 결과를 대표적으로 각 금속농도 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, amidoxime농도 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 일 때 Fig. 5에 표시하였다.

phenylacetamidoxime에 의한 uranium의 추출 가능성을 검토하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. uranium농도를 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 로 일정하게 하고, 각종 농도의 amidoxime의 클로로포름 용액으로 pH=6.5, 25°C에서 2시간 맹렬히 교반한 다음 유기상과 수상을 분리하여 수상의 잔류 uranium농도를 측정하여, 추출제 농도에 따른 추출률을 구하였다(Fig. 6).

amidoxime은 NH_2 기를 포함하고 있으므로 amidoxime을 RNH_2 로 표시하면 다음과 같은 proton부

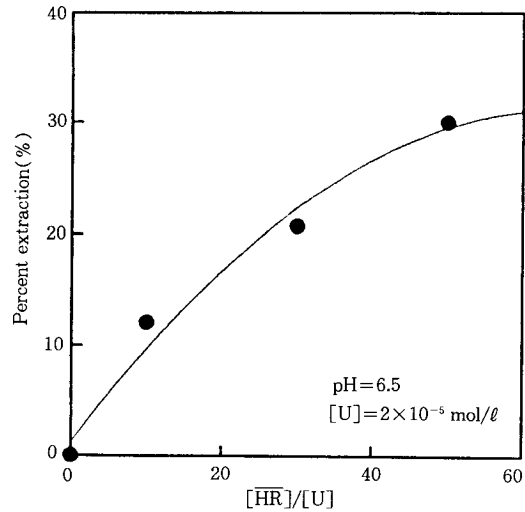
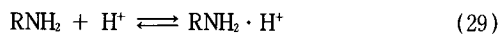


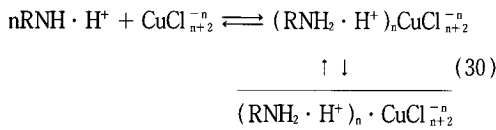
Fig. 6. Extraction of uranium by phenylacetamidoxime-chloroform.

가 반응을 생각할 수 있다.



이러한 proton이 부가된 amidoxime의 양이온이 수상중의 염화구리의 음이온들과 반응하여 다음과 같

이 유기상으로 이동 추출된다면 수상의 Cl농도는 추출된 Cu량에 비례하여 감소할 것이다.



몇 가지 Cl농도 하에서 amidoxime에 의하여 Cu를 추출하여 추출 전후 수상의 Cl이온 농도를 이온 크로마토그래프로 측정하여 그 결과를 Table 2에 표시하였다.

3.4. 추출 속도 실험

amidoxime에 의한 Cu추출에서 추출 속도와 추출제 농도, 수소 이온 농도 및 Cu 농도 간의 실험적 상관관계를 구하고, 실험적 속도식과 이론적 속도식과의 비교로부터 추출 속도식, 추출 기구 및 추출 과정의 율속 단계 등을 고찰하기 위하여 다음과 같이 추출속도 실험을 행하였다. pH 4~8, 추출제 농도 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, Cu농도 $5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, Cl농도 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 범위에서 실험하였으며, 25°C에서 수용액 150ml와 유기상 150ml를 원통 교반조에 가하여 유기상과 수상을 같은 속도로 교반 추출하였으며, 교반속도는 두 상의 접촉 계면에 교란이 일어나지 않고 일정 계면적(33.2cm²)을 유지하는 최대 교반 속도로 교반 추출하였다. 추출 시간에 따른 수상과 유기상의 Cu농도 변화를 측정하여 대표적으로 Fig. 7~11에 표시하였다.

Table 2. Change of Cl⁻ Concentration in Cu Extraction by Benzamidoxime

$[\overline{\text{HR}}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

| con. (mol/l) pH | [Cl ⁻] _i × 10 ³ | [Cl ⁻] _f × 10 ³ | [Cu ²⁺] _i × 10 ³ | [Cu ²⁺] _f × 10 ³ |
|--------------------|--|--|---|---|
| 9.01 | 1.20 | 1.25 | 1.0 | 0.03 |
| 6.25 | 0.45 | 0.38 | 0.15 | |
| 5.77 | 0.3 | 0.39 | 0.15 | |
| 5.66 | 1.72 | 1.06 | 1.0 | 0.04 |
| 5.20 | 2.2 | 2.35 | 1.0 | 0.02 |
| 5.51 | 1.86 | 1.13 | | |
| 4.5 | 0.42 | 0.48 | 0.15 | |
| 4.7 | 2.55 | 2.75 | 1.0 | 0.04 |
| 3.0 | 1.48 | 1.49 | 0.15 | |
| 3.5 | 3.55 | 3.59 | 1.0 | 0.10 |

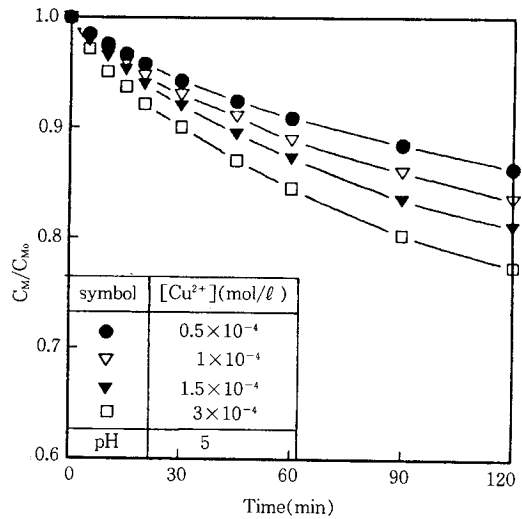


Fig. 7. Concentration change of Cu in aqueous phase with extraction time ($[\overline{\text{HR}}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, Benzamidoxime).

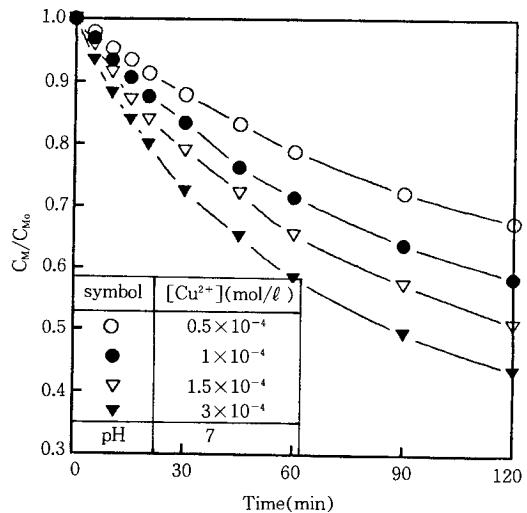


Fig. 8. Concentration change of Cu in aqueous phase with extraction time ($[\overline{\text{HR}}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, Benzamidoxime).

초기 추출속도 $R_s (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec})$ 는 수상과 유기상의 체적을 V, \bar{V} , 계면면적을 S 라 하면 Cu농도의 시간적 변화 곡선의 초기 경사로부터 다음과 같이 계산된다.

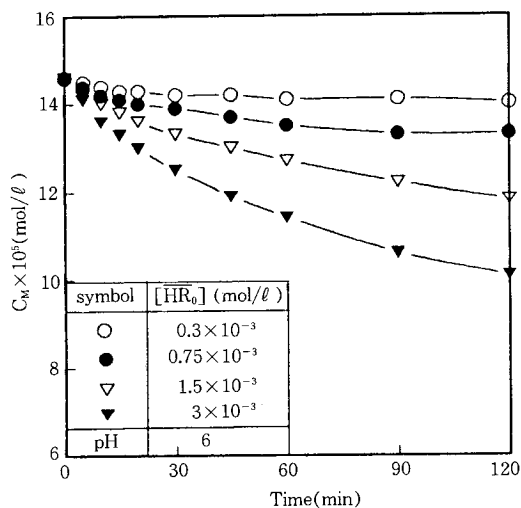


Fig. 9. Concentration change of Cu in aqueous phase with benzamidoxime concentration ($[Cu^{2+}] = 1.46 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$).

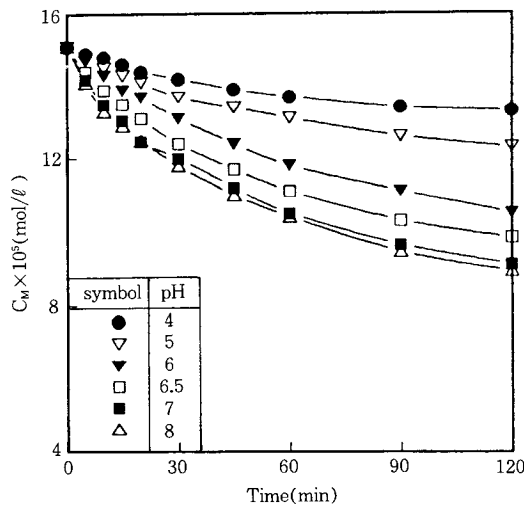


Fig. 11. Concentration change of Cu with pH (Benzamidoxime, $[Cu^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\overline{HR}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$).

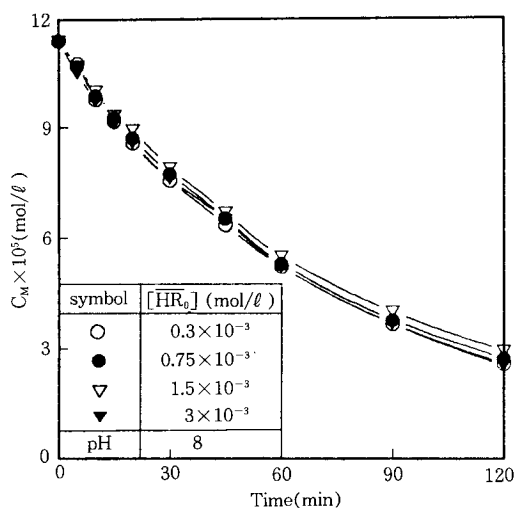


Fig. 10. Concentration change of Cu in aque phase with benzamidoxime concentration ($[Cu^{2+}] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$).

$$R_0 = -\frac{V}{S} \frac{dC_M}{dt} = \frac{\overline{V}}{S} \frac{d\overline{C}_M}{dt} \quad (31)$$

초기 추출속도 R_0 는 Cu농도, 유기상의 추출제 농도와 수소이온농도에 의존할 것이므로 다음과 같이 놓을 수 있다.

$$R_0 = k \overline{C}_{HR}^a C_M^\beta C_H^\gamma \quad (32)$$

4. 결과 및 고찰

4. 1. 금속 분배비

추출제에 의한 금속 추출에서 금속의 유기상과 수상간의 분배비 D는 추출제 농도 및 수소이온농도에 의존하며 추출이 Fig. 1의 과정에 따른다면 식 (3) 및 (5)로 주어진다.

Cu의 평형 추출 실험 결과를 $\log D$ 대 $\log([\overline{HR}]/[H^+])$ 로 도시한 Fig. 12와 13에서 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 값이 낮은 영역에서는 기울기 2의 직선으로 잘 표시되어 식(3)이 잘 만족하여 amidoxime-클로로포름에 의한 Cu추출에서 추출되는 화학종은 Cu와 amidoxime의 비가 1:2인 \overline{CuR}_2 형임을 표시하고 있다. 식(3)에 따라 총괄 추출 평형정수는 benzamidoxime은 6.2×10^{-7} 이고 phenylacetamidoxime은 1.2×10^{-6} 이었다.

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 D가 일정하여 식 (5)에 따르며 K_m 값은 benzamidoxime은 3×10^2 , phenylacetamidoxime은 5.2×10^2 이어서 추출비가 상당히 높다.

Cu, Zn, Pb, Cd 및 Fe 등 단독과 혼합 금속계의

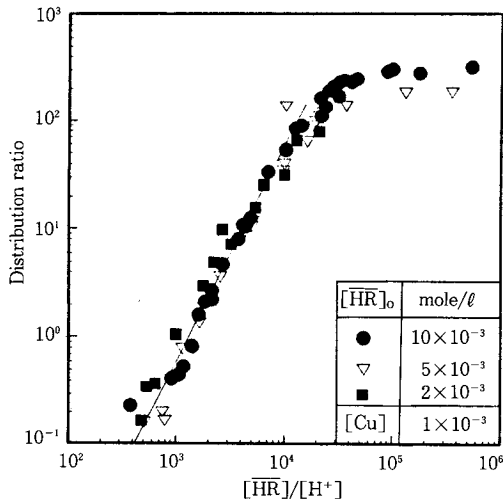


Fig. 12. Distribution ratio in extraction of Cu (Benzamidoxime-Chloroform).

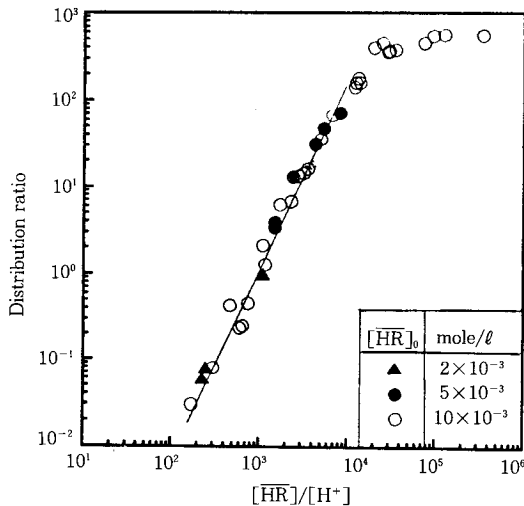


Fig. 13. Distribution ratio in extraction of Cu (Phenylacetamidoxime-Chloroform).

추출율을 표시한 Fig. 4와 5에서 amidoxime-클로로포름은 Cu 추출에 매우 효과적인 추출제로서 높은 추출비를 갖는 Cu의 선택적 추출제로서의 응용이 기대된다. 그러나 Fe의 추출에는 그다지 효과가 없으며 uranium의 추출은 Fig. 6에 표시한 것처럼 추출률이 높지 않아 30% 정도 추출되었다.

추출 과정이 식(30)에 따른다면 추출된 Cu량에 비

례하여 수상의 Cl 이온 농도가 감소되어야 한다. 최초 수상의 Cl 이온 농도 $3.0 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ mole/ℓ 범위에서 Cu 추출 실험 결과 Table 2에 표시한 것처럼 추출 전후 수상의 Cl 농도는 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 Cu의 추출에 Cl 이온은 관여하지 않으며 추출 과정은 Fig. 1과 같다고 생각할 수 있다.

4.2. 초기 추출 속도

유기상의 추출제에 의한 수용액으로부터의 금속의 추출 속도는 추출제 및 유기용매의 특성과 금속의 종류 및 농도, pH, 온도 등과 추출 기구 및 추출 화학종 등 추출계를 이루는 각종 인자에 따라 상이하게 나타나므로 추출 속도를 구명하기 위해서는 이러한 추출관련 제 인자들을 고려하여야 한다.

금속의 추출 과정을 Fig. 1과 같은 단계로 나타내고 추출 속도의 결정 단계는 1차 킬레이트 생성 반응으로서 비가역 유사 1차 반응이라 가정하면 초기 추출 속도 R_0 는 이론적으로 다음 식(28)과 같이 표시되었다.

$$R_0 = (k_1 K_d D_{HR})^{1/2} C_{HR} (C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2} \quad (28)$$

C_{HR} 는 수상측 경막 내 계면에서의 추출제 농도이고, C_{M_0} 와 C_{H_0} 는 수상 본체에서의 Cu와 수소이온 농도이다. 추출제 농도는 추출 초기에는 유기상 본체의 농도와 계면에서 농도와 같으므로 $C_{HR} = K_p \bar{C}_{HRi} = K_p \bar{C}_{HRo}$ 로 되어 초기 추출 속도는 다음과 같이 된다.

$$R_0 = K_p (k_1 K_d D_{HR})^{1/2} \bar{C}_{HRo} (C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2} \quad (33)$$

따라서 초기 추출 속도는 유기상 본체의 추출제 농도의 1승과 수상 본체의 금속 농도의 1/2승에 비례하고 수소이온농도의 1/2승에 반비례한다.

추출 속도에 미치는 Cu 농도의 영향을 검토하기 위하여 대표적으로 pH 6 과 8에 대하여 amidoxime 농도 1.5×10^{-3} mole/ℓ, Cu 농도 $5.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mole/ℓ의 범위에서 추출 속도 실험한 결과(Fig. 7, 8)를 이용하여 초기 기울기로부터 초기 추출속도 R_0 를 식(31)에 따라 구하였다. pH 5, 6, 7 및 8일 때 R_0 대 C_{M_0} 를 도사한 결과는 Fig. 14 및 15와 같으며 pH < 7 에서는 R_0 는 C_{M_0} 의 1/2승에 비례하였다. 같은 방법으로 추출제 및 수소이온 농도의 변화에 따른 Cu 농도의 시간적 변화곡선인 Fig. 9, 10 및 11로부터 R_0 대 \bar{C}_{HRo} , R_0 대 C_{H_0} 를 도사한 결과 Fig. 16 및 17과 같으며 pH < 7에서는 R_0 는 \bar{C}_{HRo} 의 1승에 비례하고

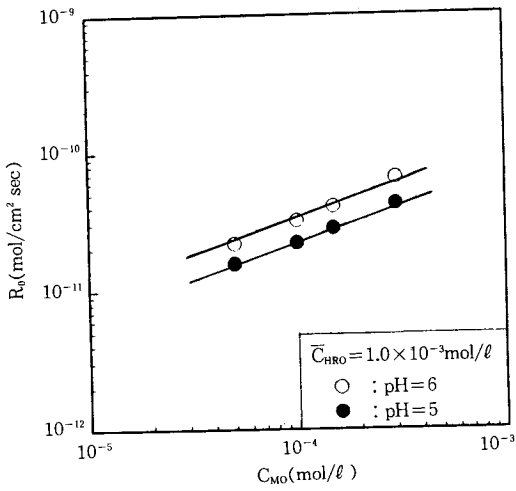


Fig. 14. Effect of initial Cu-concentration on extraction rate(Benzamidoxime).

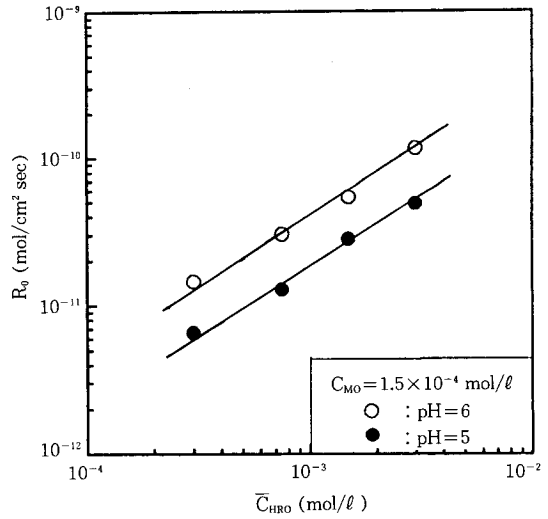


Fig. 16. Effect of benzamidoxime concentration on extraction rate.

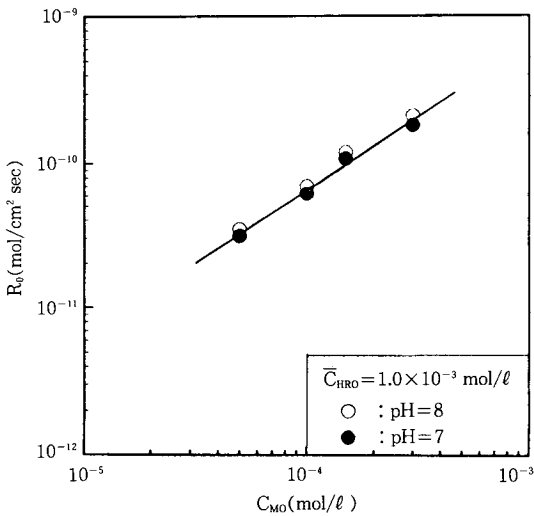


Fig. 15. Effect of initial Cu-concentration on extraction rate(Benzamidoxime).

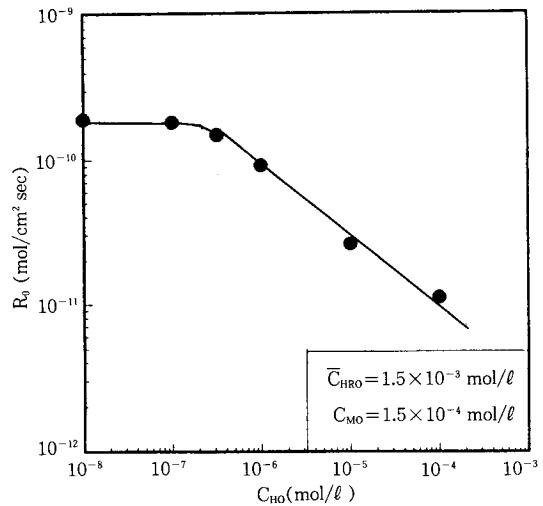


Fig. 17. Effect of pH on Cu extraction rate by benzamidoxime.

C_{H_0} 의 1/2승에 반비례하였다.

따라서 $R_0 = k \bar{C}_{HRO} (C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2}$ 로 표시된다. $\log R_0$ 대 $\log \bar{C}_{HRO} (C_{M_0}/C_{H_0})^{1/2}$ 를 도시한 결과 Fig. 18과 같이 기울기 1의 직선관계가 잘 성립하여 실험적 초기 추출 속도 R_0 는 이론적 속도식과 잘 일치하고 있으며 직선으로부터 구한 benzamid-oxime의 경우 추출 속도정수는 $k=3.0 \times 10^{-9} \ell / \text{cm}^2 \text{sec}$ 이었다.

이상과 같은 amidoxime에 의한 Cu의 클로로포름 추출에 대한 추출 평형과 추출 속도에 관한 고찰로부터 pH < 7 에서는 추출 과정은 Fig. 1과 같이 표시되어 총괄 추출 반응은 식(4)로 표시되고 추출 화학종은 CuR_2 형으로 생각할 수 있으며, 추출 초기에서 속도 결정단계는 1차 킬레이트 생성반응으로 유사 1차의 비가역 반응으로 생각할 수 있다. pH ≥ 7 에

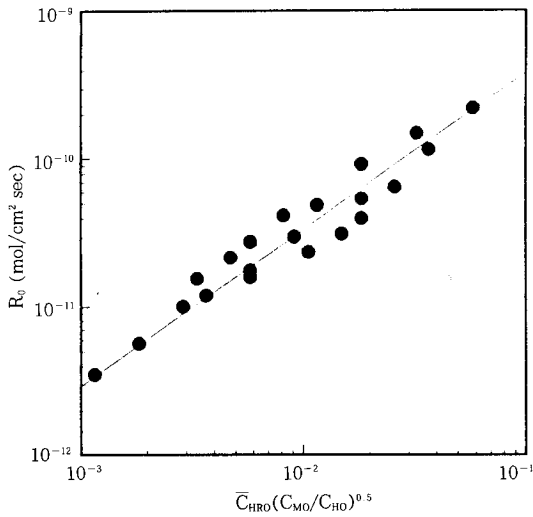


Fig. 18. Overall rate of initial extraction (Benzamidoxime, pH < 7).

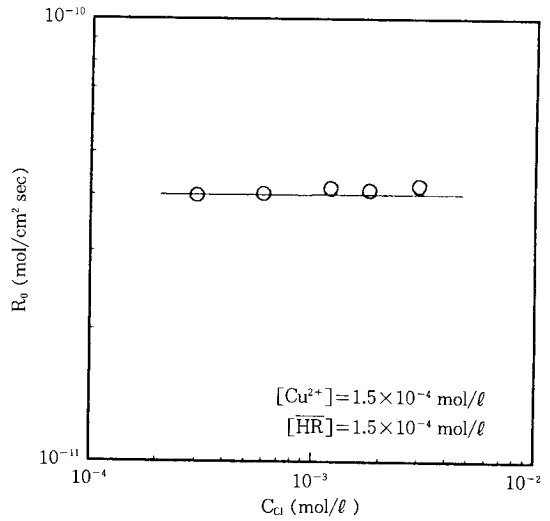


Fig. 20. Effect of $[Cl^-]$ on extraction rate (Benzamidoxime, pH=6).

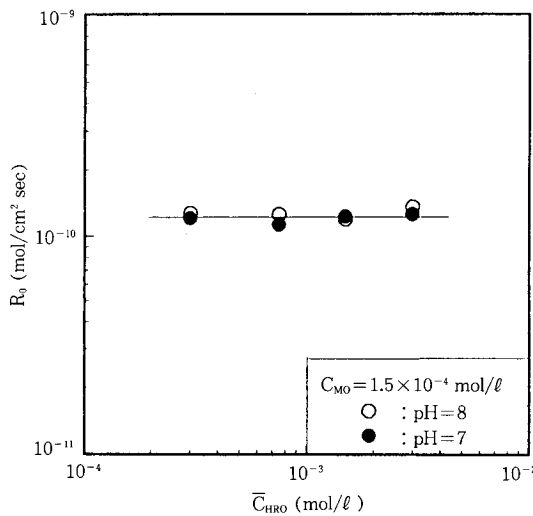


Fig. 19. Effect of benzamidoxime concentration on extraction rate.

서는 Fig. 17 및 19와 같이 R_0 는 \bar{C}_{HRO} 와 C_{H0} 에 무관하고 Fig. 15에서처럼 C_{M0} 의 1승에 비례하여 $R_0 = k' C_{M0}$ 로 표시할 수 있다.

추출 속도에 대한 Cl^- 이온 농도의 영향을 검토한 결과 Fig. 20으로 나타났으며, 추출 평형에 관한 실험에서와 같이 추출속도도 Cl^- 이온의 농도에 무관하여

amidoxime에 의한 Cu 추출에서 Cl^- 이온은 관여하지 않음을 알 수 있다.

5. 결 론

benzamidoxime 및 phenylacetamidoxime에 의한 금속 추출의 평형 및 속도에 관한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. amidoxime- $CHCl_3$ 에 의한 Cu 추출에서 총괄 추출 반응은 $Cu^{2+} + 2\bar{HR} = \bar{CuR}_2 + 2H^+$ 로서 추출 화학종은 \bar{CuR}_2 형이고, benzamidoxime의 경우 총괄 추출 평형정수 $K_{ex} = 6.2 \times 10^{-7}$ 이고 phenylacetamidoxime의 경우 $K_{ex} = 1.2 \times 10^{-6}$ 이었다.

2. amidoxime- $CHCl_3$ 에 의한 Cu의 추출 초기에서 pH < 7일 때 추출과정의 율속단계는 1차 킬레이트 생성반응으로서 유사 1차 비가역 반응이며, 초기 추출속도 R_0 는 다음과 같이 표시된다.

$$R_0 = k \bar{C}_{HRO} (C_{M0}/C_{H0})^{1/2}$$

3. amidoxime에 의한 Cu의 추출은 추출비가 크며 Cu-Zn-Cd-Pb등 혼합 금속 수용액으로부터 Cu의 선택적 추출제로서 응용이 기대되고, benzamidoxime의 Cu킬레이트 분배비는 $K_m = 3.0 \times 10^2$, phenylacetamidoxime의 $K_m = 5.2 \times 10^2$ 이었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원(과제 번호 90-03-00-09)으로 수행된 연구의 일부로서 한국과학재단에 감사드립니다.

기 호 설 명

| | |
|---------------------------------|---|
| C | : concentration(mol/ℓ) |
| D | : distribution ratio of metal(-) |
| D _j | : diffusion coefficient of species j (cm ² /sec) |
| HR | : extractant molecule |
| K ₁ , K ₂ | : stability constants of 1st and 2nd chelates (ℓ/mol) |
| K _d | : dissociation constant(mol/ℓ) |
| K _m | : distribution coefficient of chelate(-) |
| K _p | : distribution coefficient of extractant(-) |
| K _{ex} | : overall equilibrium constant(-) |
| k | : rate constant(ℓ/cm ² ·sec) |
| k _L | : mass transfer coefficient(cm/sec) |
| M | : metal |
| R ⁻ | : extractant ion |
| R ₀ | : initial extraction rate(mol/cm ² ·sec) |
| S | : interface area(cm ²) |
| \bar{V} , V | : volumes of organic and aqueous phase (cm ³) |
| φ | : reaction factor(-) |

상첨자

— : organic phase

하첨자

i : interface

참 고 문 헌

1. V. Rod, Z. Sir, and A. Gruberova, *I & EC. Fund.*, **25**, 96(1986).
2. M. Harada, Y. Miyake, and Y. Kagahara, *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 168(1989).
3. J. S. Preston and Z. B. Luklinska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 431(1980).
4. J. Szymanowski and P. Jeszka, *I & EC. Process Des. Dev.*, **24**, 245(1985).
5. I. Komasaawa and T. Otake, *I & EC Fund.*, **22**, 122(1983).
6. T. Hirotsu, S. Katoh, and K. Sugasaka, *Sep. Sci. Tech.*, **21**, 1101(1986).
7. H. Omichi, A. Katakai, and J. Okamoto, *Sep. Sci. Tech.*, **20**, 163(1985).
8. T. Hirotsu., S. Katoh, and K. Sugasaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983(1986).
9. M. Matsumoto, K. Kondo, and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 359(1990).
10. L. F. Tietz and Th. Eicher, "Reaction und Synthesen in Organish chemishen Proktikum", 319, Georg, Yhieme, New York(1981).
11. H. Ishii, T. Odashima, and H. Mogi, *Chem. Soc. Japan*, **10**, 1442(1983).